

DRY STRENGTH-REINFORCING AGENT FOR PAPER-MAKING**Publication number:** JP2251696 (A)**Publication date:** 1990-10-09**Inventor(s):** DAGURASU CHIYARUZU SUMISU +**Applicant(s):** HERCULES INC +**Classification:**

- **international:** C08L101/00; D21H17/23; D21H17/24; D21H17/25; D21H17/32; D21H17/37; D21H17/42; D21H17/43; D21H17/45; D21H21/16; D21H21/18; D21H21/50; C08L101/00; D21H17/00; D21H21/00; D21H21/14; (IPC1-7): C08L101/00; D21H17/20; D21H17/24; D21H17/25; D21H17/37

- **European:** D21H17/32; D21H17/42; D21H17/43; D21H17/45B; D21H21/18

Application number: JP19890255343 19891002**Priority number(s):** US19880252333 19881003**Also published as:**

JP2862913 (B2)

EP0362770 (A2)

EP0362770 (A3)

EP0362770 (B1)

ZA8907516 (A)

RU2040618 (C1)

KR0159921 (B1)

FI894684 (A)

FI98941 (C)

ES2059664 (T3)

DE68917069 (T2)

BR8905018 (A)

AU4252389 (A)

AU619599 (B2)

AT109230 (T)

.....

Abstract of JP 2251696 (A)

PURPOSE: To obtain a dry strength improving agent capable of obtaining papers having enough strength using unbleached pulp, especially unbleached pulp including black liquor by utilizing a mixture of a specific cationic polymer and a specific anionic polymer as the strength improving agent. **CONSTITUTION:** This strength improving agent is obtained by using (a) a water- soluble, linear, cationic polymer having a reduced specific viscosity greater than 2 dl/g, at 0.05 wt. % in a 2M NaCl solution at 30 deg.C, and a charge density of 0.2-4 meq/g, e.g.; a copolymer of cationic guar, acrylic amide and diaryldimethylammonium chloride; and (b) an anionic polymer having a charge density less than 5 meq/g capable of forming the polyelectrolyte complex with a cationic polymer under the presence of water, e.g.; a copolymer of an acrylic amide and diaryldimethylammonium chloride, in the ratio of (a)/(b) of 4:100-40:1.

.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-251696

⑬ Int. Cl. 5

D 21 H 17/20
 C 08 L 101/00
 D 21 H 17/24
 17/25
 17/37

識別記号

L S Y

庁内整理番号

7445-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)10月9日

7003-4 L D 21 H 3/32
 7003-4 L 3/38
 7003-4 L 3/20
 7003-4 L 3/22

101

Z

審査請求 未請求 請求項の数 21 (全17頁)

⑮ 発明の名称 製紙用乾燥強度強化剤

⑯ 特 願 平1-255343

⑰ 出 願 平1(1989)10月2日

優先権主張 ⑯ 1988年10月3日 ⑯ 米国(US) ⑯ 252,333

⑯ 発明者 ダグラス・チャールズ・スミス アメリカ合衆国, ペンシルベニア州 19350, ランデンバーグ, ポツクス 64シー, アール, デイー 2
 ⑯ 出願人 ハーキュリーズ・インコーポレーテッド アメリカ合衆国, デラウェア州 19894, ウィルミントン市, ハーキュリーズ・プラザ (番地なし)
 ⑯ 代理人 弁理士 松井 政広 外1名

明細書の添書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

製紙用乾燥強度強化剤

2. 特許請求の範囲

1. 製紙において紙力強化剤として有用なカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：

30°C、2M NaCl溶液中0.05重量%での換算比粘度が2dL/gより大きく、電荷密度が0.2~4meq/gである水溶性の線状カチオン性ポリマー；と

水の存在下に、カチオン性ポリマーと反応して高分子電解質複合体を形成することが可能な、5meq/g未満の電荷密度を有するアニオン性ポリマー；

からなることを特徴とする混合物。

2. 請求項第1項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：カチオン性ポリマーが10~25dL/gの換算比粘度を有するもの。

3. 請求項第1項または第2項に記載のカチオン

性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：カチオン性ポリマーが0.5~1.5meq/gの電荷密度を有するもの。

4. 請求項第1項または第2項または第3項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：カチオン性ポリマーが、カチオン性グアールならびにアクリルアミドとジアリルジメチルアンモニウム・クロリド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム・クロリド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム・クロリド、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム・クロリドとのコポリマーからなる群より選択されるもの。

5. 請求項第4項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：カチオン性ポリマーがアクリルアミドとジアリルジメチルアンモニウム・クロリド、メタクリロイルエチルオキシエチルトリメチル・アンモニウム・クロリドとのコポリマーであるもの。

6. 先行する請求項のいずれかの項に記載のカチ

オン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：アニオン性ポリマーが、アクリルアミドとソディウム・アクリレート、ソディウム・メタクリレート、ソディウム-2-アクリルアミド-2-メチルプロパン・スルホネート、ソディウム・カルボキシメチル・セルロース、ソディウム・カルボキシメチル・グアル、ソディウム・アルギネット、ソディウム・ポリベクテート、ポリ(ソディウム-2-アクリルアミド-2-メチルプロパン・スルホネート)とのコポリマーからなる群より選択されるもの。

7. 先行する請求項のいずれかの項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：ポリマー混合物が高分子電解質複合体のかたちになっているもの。

8. 請求項第7項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：高分子電解質複合体が0.1～0.98のアニオン電荷分率を有するもの。

9. 請求項第7項に記載のカチオン性ポリマーと

アニオン性ポリマーの混合物であって：高分子電解質複合体が0.3～0.8のアニオン電荷分率を有するもの。

10. 請求項第7項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：高分子電解質複合体が0.65～0.85のアニオン電荷分率を有するもの。

11. 請求項第7項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：高分子電解質複合体が0.45～0.6のアニオン電荷分率を有し、繊維状であるもの。

12. 先行するいずれかの請求項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：カチオン性ポリマーのアニオン性ポリマーに対する重量比が4：100ないし40：1であるもの。

13. 請求項第12項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：カチオン性ポリマーのアニオン性ポリマーに対する重量比が1：4ないし4：1であるもの。

14. 先行するいずれかの請求項に記載のカチオン

性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物の製造方法であって：30℃、2M NaCl溶液中0.05重量%での換算比粘度が2dL/gよりも大きく、電荷密度が0.2～4meq/gである水溶性の線状カチオン性ポリマーを、製紙過程において、5meq/g未満の電荷密度を有する水溶性のアニオン性ポリマーを含むセルロース系の慣用分散液に、該繊維の乾燥重量に基いて0.1～5%の量を混入することを特徴とする方法。

15. 請求項第14項に記載の方法であって：カチオン性ポリマーの量が、繊維の乾燥重量に基いて0.2～3%である方法。

16. 請求項第15項に記載の方法であって：カチオン性ポリマーの量が、繊維の乾燥重量に基いて0.1～2.5%である方法。

17. 請求項第14項、第15項または第16項に記載の方法であって：アニオン性ポリマーの量が繊維の乾燥重量に基いて0.1～5%である方法。

18. 請求項第14項～第17項のいずれかの項に記載の方法であって：繊維の乾燥重量に基いて0.1～

5%のアニオン性ポリマーをセルロース系繊維分散液に添加する方法。

19. 請求項第14項または第15項に記載の方法であって：アニオン性ポリマーが、未さらしパルプ中に存在するアニオン性ポリマー、合成アニオン性ポリマーおよびアニオン性に変性した天然ポリマーからなる群より選択される方法。

20. 請求項第1項～第14項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物の製造方法であって：カチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーを約75℃以上の温度の水に添加し、生じた水性系を約60℃未満に冷却することを特徴とする方法。

21. 請求項第1項～第20項のいずれかの項に記載のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物の使用であって：該混合物を製紙過程においてセルロース系繊維の慣用分散液に混入することを特徴とするもの。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、製紙において紙力強化剤として有用なカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物、ならびに、製紙における慣用のセルロース系纖維水性分散液中の該混合物の使用に関する。

〔従来技術とその問題点〕

未さらし纖維よりなるパルプを原料とした改善された乾燥強度を有する紙の製造においては、特にパルプが黒液を含んでいる場合に、製紙技術上特別な問題が生じる。洗浄済未さらしパルプは、通常、1～10重量%の黒液を含んでいるが、ごく慣用的な乾燥強度用ポリマーは、アニオン性、カチオン性の両者とも、こうしたパルプに使用する場合、乾燥強度強化剤としては不適当である。未さらしパルプよりなるパルプ、特に黒液を含むパルプに使用する場合において乾燥強度を改善する、新規な乾燥強度強化剤が必要とされている。

多くの特許において、ポリアクリルアミドが乾燥強度を改善することが開示されており、未さら

しパルプ、より特定すれば、黒液を含む未さらしパルプよりつくられた紙に、より大きな乾燥強度を付与しようという試みの中で、アクリルアミド・コポリマーが開発されてきた。米国特許第3,819,555号は、自動分散性(autodispersible)の、ノニオン性、アニオン性、カチオン性および両性のビニル・ポリマーであって、少なくとも60重量%のアクリルアミド結合および少なくとも5重量%のアクリレイン結合を含み、アニオン性およびカチオン性ポリマーを含むポリマー類を開示している。このものは、未さらしパルプ、しかも黒液を含むパルプに添加された際に、改善された乾燥および潤滑強度を付与するという。米国特許第3,840,489号は、乾燥強度強化成分として少なくとも60重量%の非置換ビニルアミド結合を含み、セルロースへの吸収能を高めるための成分として少なくとも5重量%の疎水性結合を含む、実質的に自動分散性のビニルアミド・ポリマーを開示している。後者は、少量のアニオン性またはカチオン性置換基を有していてもよい。

米国特許第4,167,439号は、5～30重量%のN-ビニルピロリドン、15～60重量%のアクリルアミドおよび30～70重量%のメタクリル酸メチルからなるノニオン性コポリマーが、黒液の存在下に使用する場合、乾燥強度強化剤として有用であると開示する。

水溶性または分散性であると開示されている他のアクリルアミド・コポリマーも、黒液を含む未さらしパルプに乾燥強度強化剤として使用するのに有用であると述べられている。たとえば、米国特許第3,874,994号、同第3,875,097号および同第3,875,098号は、少なくとも約60重量%の非置換アクリルアミド結合、少なくとも約5重量%の疎水性結合および少なくとも約2重量%のN-[ジ-(C₁～₃アルキル)アミノメチル]アクリルアミドを含む水不溶性ポリマーの使用を開示する。

アニオン性ポリマーとカチオン性ポリマーの組合せ使用も、乾燥紙力を改善するのに有用であると記載されている。米国特許第3,049,469号は、カチオン性熱硬化性ポリアミド-エピクロロヒ

ドリン樹脂が製紙系に添加される場合には、水溶性の、カルボキシル基含有ポリマーが、纖維状セルロース系材料に含浸できると開示している。米国特許第3,332,834号は、アニオン性ポリアクリルアミド、水溶性熱非硬化性樹脂およびみょうばんからなる複合体を開示している。また、米国特許第4,002,588号は、アニオン性アクリルアミド-スチレン-アクリル酸イントーポリマー(interpolymer) (各モル比: 94～65: 5～15: 1～20) および分子量が1,000を超える水溶性カチオン性ポリアミンから本質的になる高分子塩が、黒液を含む未さらしパルプと使用された場合でも、有効な紙力強化剤であることを開示する。

米国特許第3,660,338号および同第3,677,888号は、(a) 通常は水溶性であるポリアニオン性(polyanionic)ポリマーと通常は水溶性であるポリカチオン性(polycationic)ポリマーとからなるイオン性自己架橋性(ionically self-crosslinked)高分子塩であって、少なくともその一つのポリマーが10⁻³未満の電離定数を有する弱

電解質であるものと(b) 水溶性の電離抑制剤から本質的になる紙力強化剤を開示する。

南アフリカ特許出願第78/2037号は、水溶性の乾燥強度強化剤を開示するが、このものは、黒液の存在下および非存在下の両者において、未さらし纖維を原料とする紙の製造に適するとされており、アクリルアミド結合と、特定の化学式を有するN-[ジ-(C₁~₃アルキル)アミノメチル]アクリルアミド結合とを、それぞれ98:2~50:50のモル比で含有する。これらのポリマーは、アニオン性、アニオン性またはカチオン性の付加的な結合を有していてもよい。たとえば、カチオン性ジメチルジアリルアンモニウム・クロリドや2-ジメチルアミノエチル・アクリレート結合が含まれる。これらは、0.5%水溶液中、pH 11、温度25°Cで、2~10センチポワズ(cps)、好ましくは3~8 cpsの粘度を有する。

米国特許第4,347,100号は、アニオン性有機表面活性剤を、高温高圧下、機械的または熱機械的(thermomechanical)碎木パルプ中に添加すること

ポリマーを、パルプ重量に基き、少なくとも3%のリグニンを含む未さらしパルプに添加することにより、得られる紙の乾燥強度が改善されると開示している。このリグニンは、一般に黒液中に存在しているが、パルプ中に充分なリグニンが存在していない場合には、追加的な量を添加してもよい。

ヤマシタはまた、従来技術として、同発明のカチオン性ポリマーよりもはるかに分子量の大きいアニオン性または弱カチオン性の水溶性重合物質をリグニンと組合せて用いて乾燥強度を改善しようとする方法があるが、この従来技術の方法では乾燥強度は改善されていないと述べている。

カナダ特許出願第1,110,019号は、改善された乾燥強度を有する紙の製造方法であって、最初に、25°C、10%水溶液中で約5 cps以上の粘度を有する水溶性のカチオン性ポリマーを用い、次いで、約1.0グラムイオン/kgポリマー以上のカチオン分を水溶性のアニオン性ポリマーと組合せて用いる方法を開示する。カチオン性成分の例として

が、リグニンを分散させるのに効果があり、また、原木の纖維除去(defibering)工程およびそれに続くパルプの冷却工程で、リグニンの再沈着すなわち被覆を遅延されるのに効果があると開示している。有用な水溶性アニオン性表面活性剤は、比較的高分子量のアニオン性有機高分子電解質(polyelectrolytes)であるポリマーであって、たとえば、ソディウム・リグニン・スルホネートや比較的低分子量のアニオン性洗浄剤であると開示されている。得られたパルプは、開示によれば強度が改善された。また、提供物(furnish)中に、アニオン性添加剤と反応して高分子塩を形成しうるカチオン性有機高分子電解質であるポリマーを組入れることにより、強度がさらに改善されると開示されている。カチオン性成分とともにデンプンを添加した場合に最も良い結果が得られるという。

特開昭57年第191394号において、ヤマシタは、少なくとも3.0meq/g、好ましくは、少なくとも5.0meq/gの電荷密度を有する低分子量カチオン性

は、9800cps(10%溶液)の粘度を有しカチオンが2.68グラムイオン/kgポリマーであるメタクリロイルオキシエチルトリメチル・アンモニウム・クロリドとアクリルアミドとのコポリマー、9700cps(10%溶液)の粘度を有しカチオン分が1.64グラムイオン/kgポリマーであるメタクリロイルオキシエチルトリメチル・アンモニウム・クロリドとアクリルアミドとのコポリマー、および33cpsの粘度を有しカチオン分が2.21グラムイオン/kgポリマーであるジメチルジアリル・アンモニウム・クロリドとアクリルアミドとのコポリマーがある。

グアルおよびその誘導体も乾燥強度強化剤として知られている。たとえば、米国特許第3,303,184号には、グアルのアミノエチルエーテルのようなアミノエチルガムの乾燥強度強化剤としての使用が開示されている。

これまでに述べてきた乾燥強度強化剤では、黒液を含む未さらしパルプとともに用いても好適な結果を与えるとは判明していない。未さらしパルプ、特に黒液を含む未さらしパルプを用いて製造

される紙製品に改善された乾燥強度を付与する製紙用紙力強化剤が必要とされている。

〔発明の構成〕

本発明は、製紙において紙力強化剤として有用なカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーの混合物であって：30℃、2M NaCl溶液中0.05重量%での換算比粘度が2dL/gより大きく、電荷密度が0.2～4meq/gである水溶性の線状カチオン性ポリマー；と、水の存在下にカチオン性ポリマーと反応して高分子電解質複合体(polyelectrolyte complex)を形成することが可能な、5meq/g未満の電荷密度を有するアニオン性ポリマー；からなることを特徴とする混合物を提供する。

また、本発明は、本発明のカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーとの混合物の製造方法であって：30℃、2M NaCl溶液中0.05重量%で換算比粘度が2dL/gより大きく、電荷密度が0.2～4meq/gである水溶性の線状カチオン性ポリマーを、セルロース系纖維の慣用分散液に、纖維の乾燥重量に基いて0.1～15%の量を製紙工程において混

て以下のように計算することができる：

$$\text{電荷密度(meq/g)} = \frac{1000}{\text{電荷あたりの分子量}}$$

これはまた、たとえば、コロイド滴定法により、実験で決定することもできる。このコロイド滴定法は、Ind. Eng. Chem., Prd. Res. Dev., 14(4) 312(1975)に、L. K. WangおよびW. W. Schusterが記述している。

本明細書において、分子量は、0.05重量%のポリマーを含む2M NaCl溶液の、30℃における換算比粘度(RSV: reduced specific viscosity)で表わされる。この条件の下で、分子量が 1×10^6 のカチオン性アクリルアミド・コポリマーは、およそ2dL/gのRSVを有する。

カチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーとの混合物から形成することのできる高分子電解質複合体は、水に対し可溶でも部分的に可溶でも不溶でもよい。これに応じ、それは、従来、「溶液」、「懸濁液」、「分散液」等と呼ばれているものを形成する。ここでは、混乱を避けるために、同じも

入するものであり、ここで、該セルロース系纖維分散液が5meq/g未満の電荷密度を有する水溶性のアニオン性ポリマーを含む：ことを特徴とする方法を提供する。

好ましくは、該方法において、カチオン性ポリマーの量は、纖維の乾燥重量に基いて0.2～3%である。

また、本発明は、本発明によるカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーとの混合物を、製紙工程においてセルロース系纖維の慣用の分散液に混入することを特徴とする該混合物の使用を提供する。

本発明において有用なポリマーは、水溶性のカチオン性ポリマーおよびアニオン性ポリマーである。「水溶性の」とは、ポリマーが1%非コロイド性水溶液を形成することを意味する。「線状」とは、ポリマーが直鎖であり、有意の分枝が存在しないことを意味する。ポリマーの具体例は後に記載する。

「電荷密度」は、ポリマーの既知の構造に基い

のを指すのに「水性系」という語を用いることにする。ただし、この高分子電解質複合体を形成する水溶性ポリマーの水溶液についても「水性系」という語を用いる場合がある。

本発明のカチオン性ポリマーは、2dL/gよりも大きな、好ましくは、約10～約25dL/gの範囲のRSVを有する。これは、また、0.2～0.4meq/gの、好ましくは、0.5～1.5meq/gの範囲の電荷密度を有する。最も好適な成績は、約0.8meq/gの電荷密度を有するカチオン性ポリマーで得られる。カチオン性ポリマーの具体例としては、カチオン性グアール(たとえば、グリシジルトリメチルアンモニウム・クロリドにより誘導体にしたグアール)のような多糖類や他の天然ゴム誘導体ならびにアクリルアミドのコポリマーのような合成ポリマーがある。後者には、たとえば、ジアリルジメチルアンモニウム・クロリド(DADMAC)、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム・クロリド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム・メチルスルフェート、メタクリロイルオキ

シエチルトリメチル・アンモニウム・クロリド(MTMAC)またはメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム・クロリド等とアクリルアミドとのコポリマーがある。DADMACまたはMTMACとアクリルアミドとのコポリマーが好ましい。

上記のカチオン性ポリマーの中には、高温や極端なpH、長期の保存といった条件の下で、そのエステル結合が加入分解するものがある。この加水分解は、カチオン電荷の損失をもたらし、ポリマー中にアニオン性部位がもたらされる。加水分解が充分に起こると、ポリマー溶液は濁りを生じることもある。しかし、正味のカチオン電荷密度(カチオン性ポリマーの電荷密度(meq.+/g)とアニオン性ポリマーの電荷密度(meq.-/g)の和)が、特定した範囲内にとどまっている限り、この加水分解は、ポリマーの性能には有意の影響を与えることはないと判明している。

本発明のアニオン性成分としては、可溶化リグニンやヘミセルロースのように未さらしパルプ中に通常に存在するもの；合成アニオン性ポリマー；

ルアミド-2-メチルプロパン・スルホネートとのコポリマー；ソディウム・カルボキシメチルセルロース；ソディウム・カルボキシメチル・グアル；アルギン酸ナトリウム；ソディウム・ポリベクター；およびポリ-(ソディウム-2-アクリルアミド-2-メチルプロパン・スルホネート)がある。これらは、単独で用いても組合わせて用いてもよい。

アニオン性に変性したリグニンやヘミセルロースも有用である。こうしたものは、たとえば、酸化、スルホン化またはカルボキシメチル化によって得られる。酸化されたりスルホン化されたりグニンおよびヘミセルロースは、パルプ製造の副産物として自然に存在し、本発明で用いる未さらしパルプ中にも通常存在する。天然に存在するリグニンやヘミセルロースを酸化やスルホン化、カルボキシメチル化のような合成処理により変性させてもよい。

本発明の高分子電解質複合体は、ほとんどの製紙システムにおいて改善された乾燥強度を有する紙の製造を可能にする。特に、未さらし製紙 Sys-

およびアニオン性に変性した天然ポリマー(すなわち、リグニンやヘミセルロース以外のもの)が含まれる。製紙工程で充分な量が存在しているならば、未さらしパルプ中に通常に存在しているアニオン性ポリマーが好ましい。

可溶化リグニンおよびヘミセルロースは、パルプの製造工程において可溶化された原料が完全に除去しきれなかった結果、未さらしパルプ中に通常、存在する。こうした生成物は、化学的なパルプ製造および機械的なパルプ製造のいずれでも生じる。

一般に、クラフト黒液(kraft black liquor)や中性亜硫酸褐色廃液(neutral sulfite brown liquor)のような黒液は、可溶化リグニンとヘミセルロースからなる。洗浄済未さらしパルプは、通常、1~10重量%の黒液を含んでいる。

本発明において有用な合成アニオン性ポリマーとアニオン性に変性した天然ポリマーの具体例としては、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、ソディウム-2-アクリ

ルアミド-2-メチルプロパン・スルホネートとのコポリマー；ソディウム・カルボキシメチルセルロース；ソディウム・カルボキシメチル・グアル；アルギン酸ナトリウム；ソディウム・ポリベクター；およびポリ-(ソディウム-2-アクリルアミド-2-メチルプロパン・スルホネート)がある。これらは、単独で用いても組合わせて用いてもよい。

アニオン性に変性したリグニンやヘミセルロースも有用である。こうしたものは、たとえば、酸化、スルホン化またはカルボキシメチル化によって得られる。酸化されたりスルホン化されたりグニンおよびヘミセルロースは、パルプ製造の副産物として自然に存在し、本発明で用いる未さらしパルプ中にも通常存在する。天然に存在するリグニンやヘミセルロースを酸化やスルホン化、カルボキシメチル化のような合成処理により変性させてもよい。

セルロース系纖維の水性分散液を形成する第1工程は、慣用の手段、たとえば、機械的、化学的、半化学的等種々のパルプ形成法により遂行される。機械的碎水および/または化学的パルプ形成工程の後で、パルプは洗浄され残留しているパルプ形成用化学物質および可溶化した木材成分が除去される。こうした工程は既知のものであり、たとえば、Casey著“Pulp and Paper”(New York, Interscience Publishers, Inc. 1952)に記載されている。

第2工程は、高分子電解質複合体またはカチオ

ン性成分またはカチオン性成分およびアニオン性成分またはカチオン性成分とアニオン性成分の混合物(blend)を、直接に製紙システムに添加することにより行なうことができる。個々の成分および成分の混合物は乾燥したままでよいし、水性系としてもよい。また、この工程は、高分子電解質複合体または単数もしくは複数のポリマーからなる水性系を形成し、これを製紙システムに添加することにより行なってもよい。

第3工程は、既知の慣用手段、たとえば、前に引用した Casey著 "Pulp and Paper" に記載の方法により行なう。

成分を水性系中で、好ましくは高剪断下に混合すると高分子電解質複合体が形成される。まず複合体を形成し、ついで製紙の過程で添加するようにしてもよいし、製紙過程中で形成されるようにしてもよい。

後者の場合、カチオン性成分は、これを単独で添加して自然に存在するアニオン性ポリマーと反応させてもよいし、アニオン性成分と同時に、ま

で0.1~15%、好ましくは、0.2~3%を原質に添加するのが効果的である。

使用すべきアニオン性ポリマーの量は、アニオン性物質がどこからのものであるかに依る。天然に存在するアニオン性ポリマーは、一般的にはパルプの乾燥重量に基いて0.1~5%程度である。アニオン性ポリマーを系に添加する場合、アニオン性ポリマーの全重量は、パルプの乾燥重量に基いておおむね0.1~10%の範囲になる。好ましくは、添加するアニオン性ポリマーの全重量は、パルプの乾燥重量に基いて0.1~2.5%の範囲である。

カチオン性ポリマーの必要量は、アニオン性物質の存在量に大きく依存する。カチオン性ポリマーの濃度は、パルプの乾燥重量に基いて、一般には0.1~5%、好ましくは、0.1~2.5%である。

アニオン電荷分率は、高分子電解質複合体の性質を表わす指標である。これは、次式で求めることができる：

$$\text{アニオン電荷分率} = \frac{\text{全アニオン電荷}}{\text{全アニオン電荷} + \text{全カチオン電荷}}$$

たは順次、添加してもよい。順次添加する場合、一般に、アニオン性ポリマーをカチオン性ポリマーに先立って添加する。パルプの凝集を避けるためである。ここで、高分子電解質複合体に組込まれるアニオン性ポリマーの量は、既に系内に存在するポリマーの量を考慮して差し引いておく。

好ましい高分子電解質複合体の量および種類は、とりわけパルプの特徴；黒液の存在、不存在、また、存在するときにはその量および性質；複合体を形成するのに用いたパルプの特徴；複合体の特徴；高分子電解質複合体を含む水性系を輸送ないし移動させる必要性の度合；ならびに水性系を使用しようとする製紙方法の性質に依存する。一般に、高分子電解質複合体は、カチオン性ポリマー：アニオン性ポリマーの比が4:100ないし40:1、好ましくは、1:4ないし4:1のポリマーからなる。パルプへの添加に先立って形成される水性系は、通常、系の水重量に基いて0.1~10重量%の高分子電解質複合体を含有する。一般には、高分子電解質複合体は、パルプの乾燥重量に基い

ここで、全アニオン電荷は、高分子電解質複合体を構成する各アニオン性ポリマーの電荷密度の絶対値（ポリマー重量あたりの静電電荷、単位はたとえば meq/g）に高分子電解質複合体中のそれぞれのポリマーの重量を掛け、さらにすべてのアニオン性ポリマーの全電荷を加えて求められる。全カチオン電荷は、高分子電解質複合体を構成する各カチオン性ポリマーの電荷密度に高分子電解質複合体中のそれぞれのポリマーの重量を掛け、さらにすべてのカチオン性ポリマーの全電荷を加えて求められる。一般に、高分子電解質複合体は、アニオン電荷分率が0.2未満では完全に可溶性であり、アニオン電荷分率が0.2~0.4ではコロイド状になり、アニオン電荷分率が0.4より大きいと纖維状（場合によっては、溶液から糸様のゲルとして析出するが高剪断下にはコロイド状になることもある）になる。本発明の高分子電解質複合体は、一般に、0.1~0.98のアニオン電荷分率、好ましくは、0.3~0.8の、より好ましくは、0.45~0.6のアニオン電荷分率を有する。本発明による

高分子電解質複合体は、すべて、乾燥強度を、特に、黒液の存在下に高めるが、後述の例外を除き、纖維状の高分子電解質複合体（特に上記のより好ましいアニオン電荷分率を有するもの）は、同じポリマーからつくられたコロイド状または水溶性高分子電解質複合体に比べ、より大きな乾燥強度の改善をもたらす。製紙における高剪断条件下、これらの纖維状粒子はコロイド状粒子に分解し、これがすぐれた乾燥強度諸特性をもたらす。

アニオン性成分とカチオン性成分を、水性系中、最低75℃の温度で混合し、約60℃未満、好ましくは50℃未満に該混合物を放冷して高分子電解質複合体を形成することにより、特異な特徴が得られる。これはまた、最低75℃まで加熱した湯の中に乾燥粉末ポリマーを添加し、ついで、得られた水性系を約60℃未満まで冷ますことでも達成できる。ポリマーを事前に混合して乾燥ポリマー混合物としておくと取り扱いが容易になるであろう。アニオン性ポリマーの水性系とカチオン性ポリマーの水性系を別々に調製し、それぞれの水性系を最低

アニオン電荷分率が約0.65またはそれ以上で、高分子電解質複合体の調製が75℃以上の加熱と引き続いての冷却により行なわれている場合、乾燥強度強化剤としては本発明の他の種のものに優る機能を有する水溶性高分子電解質複合体が得られる。この可溶性高分子電解質複合体は、剪断活性化凝集剤(shear activated flocculant)として、また、高速製紙機における保持助剤として、水処理において増粘剤および抵抗減少剤(drag reduction agent)としても有用である。

こうした可溶性複合体は、前に述べたアニオン性成分のいずれからも調製することができる。しかし、製紙工程では、こうした可溶性高分子電解質複合体を形成するに充分な程には、通常、温度が高くはない。したがって、未さらしパルプ中に通常に存在するアニオン性ポリマーを用いるには、パルプからアニオン性成分を分離する必要がある。この分離は、通常、製紙において行なわれ、こうしたアニオン性成分を容易に入手できるものにしている。

75℃まで加熱して、両者を混合し、ついで、得られた水性系を約60℃未満まで冷却することによつても同じ特徴が達成できる。これらの方法で調製した高分子電解質複合体は、一般にはアニオン電荷分率が0.1～0.98、好ましくは、0.4～0.9、最も好ましくは0.65～0.85である。高剪断混合を行なうことできこれら高分子電解質複合体をより速やかに調製することができるが、必須の操作ではない。調製溶液、分散液またはスラリーの温度を約75℃以上に保持することを1時間行なうことで、混合物の均質化がはかられる。

75℃以上に加熱し冷却してつくったアニオン電荷分率が約0.2未満の高分子電解質複合体は、水溶性であり、より低温で調製した同じアニオン電荷分率を有するものと効果作用が同様である。アニオン電荷分率が約0.2以上で約0.65未満の高分子電解質複合体はコロイド粒子を形成するが、これは、75℃以上に加熱し、ついで冷却する操作を経ずに調製されたコロイド粒子および纖維状粒子と同様に機能する。

水溶性高分子電解質複合体は、たとえば、ポリ(アクリルアミド-co-ジメチルジアリルアミノウム・クロリド)およびMarasperse N-3・ソディウム・リグニン・スルホネート(コネチカット州グリニッジ所在のリード・リグニン・インコーポレーテッド(Reed Lignin Inc., Greenwich, CT)製)、またはAqualonTM CMC 7M(デラウェア州ウィルミントン所在のアクアロン・カンパニー(Aqualon Company, Wilmington, DE)製)または南松黒液；4級アミン変性蠍状トウモロコシデンプンおよびMarasperse N-22・ソディウム・リグニン・スルホネート(コネチカット州グリニッジ所在のリード・リグニン・インコーポレーテッド製)；ポリ(アクリルアミド-co-メチルアクリルオキシエチルトリメチルアミノウム・クロリド)およびMarasperse N-3・ソディウム・リグニン・スルホネートから製造することができる。しかし、カチオン性成分とアニオン性成分とをこのようにして組合せたものは、粒子状またはコロイドであって75℃以上での加熱-冷却操作を経ないで形

成された相応物と同等の機能を有する、アニオン電荷分率0.65以上の高分子電解質複合体を生じることもある。

本発明の製紙方法で有用な他の添加剤には、脱泡剤、充填剤、潤滑剤、増白剤、無機塩類等がある。

〔発明の具体的開示〕

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。パーセント、部等は、特にことわらない限り、乾燥パルプの重量に基き、重量をもって表わす。

例1～6(実施例、比較例)

これらの実施例では、本発明の方法に従い、水溶性の線状高分子量低電荷密度のカチオン性ポリマーを、単独で、および木材パルプ製造工程で生じた水溶性のアニオン性ポリマー(たとえば、黒液中に見出される可溶化リグニンやヘミセルロース)と組合わせて用い、改善された乾燥強度を有する紙を製造する例を示す。

以下のものを用い、ノーベル・アンド・ウッド・シート・マシーン(Nobel and Wood Sheet

Machine) (ニューヨーク州、フージック・フォールズ所在のノーベル・アンド・ウッド・マシーン・カンパニー (Nobel and Wood Machine Co., Hoosick Falls, NY) 製) でハンドシート(handsheet) を製造した。

1. パルプ：未さらし南洋クラフトパルプ(unbleached southern kraft pulp)をpH 8で叩解し550カナダ標準フリーネス(CSF: Canadian Standard Freeness)としたもの。

2. 標準硬水：50ppmのアルカリ度と100ppmの硬度を有する標準硬水を、蒸留水にCaCl₂とNaHCO₃を添加し、H₂SO₄でpHを6.5に調整することにより調製した。

3. 黒液(ジョージア州、サバンナ所在のユニオン・キャンプ・コーポレーション(Union Camp Corp., Savannah, GA)より入手)：

全固形分：15.9% (Tappi Standard T650により測定)

硫酸灰：8.9%

ナトリウム：2.6% (原子吸光分光分析法による)

硫酸 黄：0.7% (X線蛍光分析法による)

リグニン：5.2% (紫外線分光分析法による)

電荷密度：0.057meq/g (pH 5.5)

：0.103meq/g (pH 9.0)

(コロイド滴定法による)

4. 脱泡剤：デフォーマー491A(Defoamer491A)

(デラウェア州、ウィルミントン所在のハーキュリーズ・インコーポレーテッド(Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 製)

充分に混合を行なった叩解パルプバッチより、2.5重量%の原質(stock)を含む試料3920mlをとり、4lの金属製ビーカーに装入した。ビーカーに脱泡剤(乾燥パルプ重量に基いて0.025%)を加え、攪拌を開始した。ついで、第1表(後掲)に示す量の黒液をビーカーに加え、攪拌を3分間続けた。これを比例分配装置(proportioner)に移し、pH 6.5の上記標準硬水を用いて18lに稀釈した。この後、カチオン性コポリマー(後掲表に示す)を原質に加え、H₂SO₄でpHを5.5に調整し、5分間混合

した。

開いたデクル上に清潔な万遍なく湿らせたスクリーンを設置した。デクルを絞めつけて閉ざし、ついで、pH 6.5の標準硬水(上記)を白水回収槽より引いてデクルボックスの底指示標まで満たした。原質1lを比例分配装置から引きデクルに注いだ。デクル内の原質を攪拌器(dasher)で3回素早く攪拌し、攪拌器を除去し、デクルを白水回収槽内に引き込んだ。スクリーンと保持されたパルプを、プレスへの導入部に配置したオープンフェルト(open felt) 上に移した。

フェルトで裏打ちされたシートを、33～34%の固形分を有する圧縮シートを得るようにプレス重量を調整したプレス機に通した。ついで、内部温度116°C(240°F)、処理時間50～55秒のドラム乾燥機にシートとスクリーンを装入し、2通過させた(最初はシートをドラムと接触させ2度目はスクリーンをドラムと接触させた)。シートを22°C(72°F)、相対湿度50%の条件で24時間保った。この方法で8枚のシートを製造し、うち最後の5枚を

試験に用いた。

ハンドシートの評価は以下の試験により行なつた:

ミューレン破断試験: Tappi Standard T403
("Bursting Strength of Paper")

STFI圧縮試験: Tappi Standard T826
("Short Span Compressive Strength
of Paperboard")

結果を第1表に示す。

第1表 カチオン性ポリマー添加の効果

例	ポリマー(%) ¹	STFI ²		ミューレン破断 ³	
		0	3.2	0	3.2
1.(対照)	-	3.14 (17.6)	3.14 (17.6)	3.99 (56.7)	3.73 (53.0)
2.(実施例)	0.1	3.25 (18.2)	3.38 (18.9)	4.27 (60.7)	4.18 (59.4)
3. "	0.2	3.39 (19.0)	3.52 (19.7)	4.74 (67.4)	4.76 (67.7)
4. "	0.3	3.18 (17.8)	3.75 (21.0)	4.88 (69.4)	5.38 (76.5)
5. "	0.4	3.25 (18.2)	3.89 (21.8)	4.57 (65.0)	5.41 (77.0)
6. "	0.5	3.25 (18.2)	3.91 (21.8)	4.67 (66.5)	5.38 (76.6)

- ジアリルジメチル・アンモニウム・クロリド 6.2% とアクリルアミド 93.8% のコポリマー (RSV: 12.2dL/g)
- 乾燥パルプ重量に基いての重量%
- kg/cm (括弧内は lb/in)
- kg/cm² (括弧内は psi)

第1表のデータは、本発明のカチオン性ポリマーを黒液を含むパルプに添加すると、STFI圧縮強度についてもミューレン破断試験についても、改善された結果が得られることを示している。データの各行を見ると、STFI圧縮強度についての最良の結果は、黒液を含む試料で得られていることがわかる。同様に、ミューレン破断では、ポリマー濃度が 0.2% 以上の場合、黒液を含む試料の方が黒液を含まない試料よりも結果が良い。これに対し、対照では、黒液を含まない方が良い結果が得られている。また、各列を見ると、黒液を含みカチオン性ポリマーを 0.2% 以上有する試料で、有意に、より良い結果が得られていることがわかる。このように、この例では、添加したカチオン性ポリマーと黒液中に存在するアニオン性ポリマーとの間で高分子電解質複合体が形成されること、および本発明の高分子電解質複合体を用いることにより改善された乾燥強度が得られることが示されている。

例7～9(実施例)

これらの例では、高分子電解質複合体を形成するカチオン性ポリマーの機能における分子量の効果を具体的に説明する。

実施例2～6で用いたポリマーを、パルプの乾燥重量に基いて0.4% 用いて実施例1～6の手順を繰り返した。ただし、ポリマーは、より低分子量の試料を得るために、超音波振動で減成(degrade) した。比較例1(対照)と実施例5のデータとともに結果を第2表に示す。

第2表 カチオン性ポリマーの分子量の効果

例	ポリマーのRSV ¹ (dL/g)	添加した黒液の固形分(%) ²			
		0	3.2	0	3.2
1 ³ . (対照)	—	3.14 (17.6)	3.14 (17.6)	3.99 (56.7)	3.73 (53.0)
5 ⁴ . (実施例)	12.2	3.25 (18.2)	3.89 (21.8)	4.57 (65.0)	5.41 (77.0)
7. "	6.8	3.25 (18.2)	3.57 (20.0)	4.56 (64.8)	4.69 (66.7)
8. "	5.9	3.21 (18.0)	3.50 (19.6)	4.18 (59.5)	4.30 (61.2)
9. "	2.3	3.23 (18.1)	3.43 (19.2)	4.22 (60.0)	4.26 (60.6)

1. 换算比粘度

2. 重量% (バルプの乾燥重量に基く)

3. 第1表より引用

4. 括弧内の数値はdL/inを単位としたもの

5. 括弧内の数値はpsiを単位としたもの

上記の結果は、STFI圧縮強度、ミューレン破断試験のいずれにおいても、RSVが2dL/gまたはそ

ン性モノマーの量の異なるアクリルアミド・コポリマーを製造することにより変化させた。

以下のポリマーを用いて実施例1～6の手順を繰り返した。ポリマーはすべて8～9.5dL/gの範囲のRSVを有している。結果を第3表に示す。

れ以上である本発明によるカチオン性ポリマーを用いた場合に、改善された結果が得られることを示している。データの各行を見ると、STFI圧縮強度については、黒液を含む試料でより良い結果が得られていることがわかる。同様に、ミューレン破断では、黒液を含む試料の方が黒液を含まない試料よりも結果が良い。このことは、添加したカチオン性ポリマーと黒液中に自然に存在するアニオン性ポリマーとの間で高分子電解質複合体が形成されたことを示している。

また、各列を見ると、より大きな分子量 (より大きなRSVで表わされる)を有する試料で最も良い結果が得られていること、および、試料が黒液の存在下に調製された場合には、好ましい範囲のRSV値、すなわち12.2dL/gを有する実施例5で顕著に良い結果が得られていることがわかる。

例10～15(実施例、比較例)

これらの例では、カチオン性ポリマーの電荷密度の効果を具体的に説明する。電荷密度は、ジアリルジメチル・アンモニウム・クロリド、カチオ

第3表 電荷密度の効果

例	ポリマー中 のカチオン 性モノマー ¹ (モル%)	添加した カチオン性 ポリマー ² (%)	電荷密度 (meq/g)	添加した黒液中の固形分(%) ³		
				0	3.2	0
10(対照)	—	—	—	3.27 (18.3)	3.30 (18.5)	4.11 (50.5)
11(実施例)	5.3	0.4	0.70	3.66 (20.5)	3.86 (21.7)	5.10 (72.5)
12 "	8.0	0.4	1.02	3.45 (19.3)	3.84 (21.5)	5.17 (73.6)
13 "	11.0	0.4	1.36	3.45 (18.0)	3.84 (20.7)	4.62 (65.7)
14 "	14.4	0.4	1.71	3.38 (18.0)	4.00 (20.7)	4.70 (66.9)
15 "	16.7	0.4	1.94	3.25 (18.2)	3.68 (20.6)	4.79 (65.2)
						4.98 (70.9)

1. アクリルアミドとジアリルジメチル・アンモニウム・クロリドからなるカチオン性コポリマー中のジアリルジメチル・アンモニウム・クロリドのモル%

2. 重量% (乾燥バルプの重量に基く)

3. 括弧内の数値はdL/inを単位としたもの

4. 括弧内の数値はpsiを単位としたもの

各行を見ると、1例を除いてすべて、黒液存在下でより良い結果が得られており、カチオン性ポリマーと自然に存在するアニオン性ポリマーとで高分子電解質複合体が形成されていることが示される。データの各列を見ると、カチオン性ポリマーの電荷密度が低い高分子電解質複合体程、結果が良くなる傾向があることがわかる。

例16～22(実施例)

これらの例では、本発明によるカチオン性ポリマーのうち数種についての使用例を示す。各ポリマーを用いて実施例1～6の操作を繰り返した。

結果を第4表に示す。

第4表 カチオン性コポリマー

実施例	ポリマー	RSV ¹ (dL/g)	添加した カチオン性 ポリマー(%) ²	添加した黒液中固形分(%) ³			
				0 S T F I (lbs/幅)	3.2 ミューレン破断 (kg/cm)	0 4.10 (58.3)	3.2 4.19 (59.6)
16	—			17.7	18.4	4.10 (58.3)	4.19 (59.6)
17	8%MTMMS : 92%アクリルアミド ⁴	7	0.4	19.2	20.5	4.74 (67.4)	5.10 (72.5)
18	11%MTMMS : 89%アクリルアミド ⁴	8	0.4	19.1	20.0	4.73 (67.3)	4.91 (69.9)
19	8%ATMAC : 92%アクリルアミド ⁵	10	0.4	18.9	20.1	4.74 (67.4)	4.83 (68.7)
20	カチオン性グアール, MS=0.28 ⁶	—	0.4	19.2	20.2	4.65 (66.1)	5.12 (72.9)
21	7.5%ATMAC : 92.5%アクリルアミド ⁷	20.2	0.4	19.4	20.8	5.29 (75.2)	5.38 (76.6)
22	15%MAPTAC : 85%アクリルアミド ⁸	6.6	0.4	18.3	19.8	5.10 (72.6)	4.68 (66.6)

1. 换算比粘度
2. 重量% (乾燥パルプ重量に基く)
3. メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム・メチルスルフェートとアクリルアミドとのコポリマー
4. アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム・クロリドとアクリルアミドとのコポリマー
5. グリシジルトリメチルアンモニウム・クロリド・カチオン化剤。モル置換度=0.28
6. メタクリルアミドプロビルトリメチル・アンモニウム・クロリドとアクリルアミドとのコポリマー
7. 括弧内の数値はpsiを単位としたもの

第4表のデータは、本発明のカチオン性ポリマーを用いることで、STFI圧縮強度およびミューレン破断の結果が改善されることを示す。本発明によるカチオン性ポリマーを用いて調製した試料は、いずれの場合においても、対照試料より良い性能を示した。STFI圧縮強度は、いずれの場合も、黒液を用いた方が良くなつた。ミューレン破断は、実施例22を除き、黒液を用いて調製した試料の方が黒液を用いて調製した試料よりも結果が良かつた。すなわち、以上の結果は、本発明のカチオン性ポリマーと黒液中に存在するアニオン性ポリマーとの間で高分子電解質複合体が形成されることを示している。

例23～27(実施例、比較例)

これらの例では、製紙過程においてアニオン性ポリマーとカチオン性ポリマーの両者を添加することの効果およびアニオン性ポリマーをより高濃度に添加することによる好ましい効果について示す。実施例2～6で用いたカチオン性ポリマーを0.5%と後掲第5表に掲げるアニオン性ポリマー

を用い、例1の手順を繰り返した。結果も第5表に示す。

第5表 天然ポリマーの添加

例	アニオン性 ポリマー	アニオン性 ポリマー (添加%) ¹	STFI (lbs/幅)	ミューレン 破断 (kg/cm) ²
23(対照)	—	—	17.9	4.82 (68.5)
24(本発明)	クラフト黒液 ³	2.4	19.5	4.99 (71.0)
25(本発明)	クラフト黒液 ³	3.2	21.9	5.38 (76.6)
26(本発明)	クラフト・ リグニン ³	0.84	19.8	5.08 (72.2)
27(本発明)	ソディウム・ リグニン・ スルホネート ⁴	0.47	18.9	5.08 (72.3)

1. 重量% (乾燥パルプ重量に基く)

2. ジョージア州サバンナ所在のユニオン・キャンプコーポレーション (Union Camp Corp., Savannah, GA.)より入手。特徴については、実施例1～6本文参照。

3. ニューヨーク州ニューヨーク所在のウェスト

ヴァコ・コーポレーション

(Westvaco Corporation, New York, NY) 製

Indulin AT クラフト・リグニン

4. コネティカット州グリニッジ所在のリード・リグニン・インコーポレーテッド(Reed Lignin, Inc., Greenwich, CT.) 製 Lignosol XD ソディウム・リグニン・スルホネート

5. 括弧内の数値はpsiを単位としたもの

第5表のデータは、製紙においてアニオン性、カチオン性ポリマーの両者を添加して高分子電解質複合体を形成すると、すぐれた乾燥強度性が得られることを示している。さらに、実施例25は、アニオン性ポリマーの量が、カチオン性、アニオン性電荷が釣り合う(電荷が中和される)程度であると、結果が改善されることを示している。

例28～35(実施例)

これらの例では、パルプ形成操作から生じたものの以外のアニオン性ポリマーであつて、本発明の範囲に入るアニオン性ポリマーを用いての効果を、具体的に説明する。本発明の範囲外のアニオン性、

カチオン性試料を用いて調製した比較試料についても示す。実施例2～6のカチオン性ポリマーを0.7%用いて実施例1～6の手順を繰り返した。ただし、試料35では、カチオン性ポリマーとしてポリアミドエピクロロヒドリンを用いた。黒液添加後カチオン性ポリマー添加前にアニオン性ポリマーを添加した。結果を第6表に示す。

第6表 アニオン性ポリマーの添加

実施例	アニオン性ポリマー(添加%) ¹⁾	STFI(%) ²⁾	
		黒液なし	黒液添加
28	—	3.7%	3.7%
29	CMC 7N ³⁾ (0.2%)	16.2	19.1
30	CMC 4N ⁴⁾ (0.32%)	16.7	19.3
31	アクリルアミド-ソディウム・アクリレート・コポリマー ⁵⁾ (0.5%)	19.3	20.5
32	アクリルアミド-ソディウム・アクリレート・コポリマー ⁶⁾ (0.17%)	18.7	19.0
33	ポリ(ソディウム-2-アクリルアミド-2-メチルプロピルスルホネート) ⁷⁾ (0.13%)	19.1	19.5
34	ポリ(ソディウム・アクリレート) ⁸⁾ (0.06%)	18.5	19.3
35	ポリアミノアミド・エピクロロヒドリン/CMC 7N ⁹⁾ (0.68%/0.35%)	17.4	19.3
		22.0	20.0

1. 重量% (乾燥ペルブ重量に基づく)
 2. カルボキシメチルセルロース (デラウエア州ウイルミントン所在のアグロ・カンパニー (Equalon Company, Wilmington, DE) より入手できる)
 3. Acostrength 46 コポリマー (ニュージャージー州ウェイン所在のアメリカン・サイアナミド・カンパニー (American Cyanamide Company, Wayne, NJ) 製): アクリルアミド90モル%ソディウム・アクリレート10モル%のコポリマー
 4. アクリルアミド75モル%ソディウム・アクリレート25モル%ジアリルアミド-2-メチルプロピルスルホネート (ベンジルブルフェニア州アンシラー所在のヘンケル・コーポレーション (Henkel Corporation, Ambler, PA) 製)
 5. HSP 1100 ポリ(ジアリルアミド-2-メチルプロピルスルホネート) (ベンジルブルフェニア州フィラデルフィア所在のローム・アンド・ハース (Rohm and Haas, Philadelphia, PA) 製)

成を示している。同様の結果は、実施例31と33において本発明による他のカチオン性/アニオン性ポリマーの組合せでも、黒液の不存在下に起こることが見出されている。ポリ(ソディウム)アクリレートを用いた(黒液なしの)場合のSTFI値は他よりも低く、これは本発明による添加用アニオン性ポリマーが他の添加用アニオン性ポリマーに比べて、よりすぐれた乾燥強度をもたらすことを示す。

実施例34で黒液の存在下に得られた結果は、カチオン性ポリマーと黒液を構成するアニオン性ポリマーとの間で高分子電解質複合体が形成されたことによるものと考えられる。

試料35は、本発明の範囲外のカチオン性ポリマーの使用を示す比較例である。このカチオン性ポリマーを用いた場合、黒液が存在している方が、STFI値は低い。

以上のことから、本発明は、黒液が存在しない場合よりも黒液が存在している場合によりすぐれた乾燥強度をもたらすことがわかる。一方、本発

第6表のデータは、本発明の高分子電解質複合体を用いて製造した紙のすぐれた乾燥強度性を示している。

各列を見ると、黒液なしで製造した試料はすべて、アニオン性ポリマーを用いなかった対照試料よりも性能がよいこと、本発明の(天然には存在しない)アニオン性ポリマーを用いて製造した試料は、本発明の範囲外のアニオン性ポリマーであるポリ(ソディウム・アクリレート)のみを用いて製造した試料に比べてはるかにすぐれた機能を有することがわかる。

また、各行を見ると、黒液を用いて製造した試料は、試料35を除いていずれも、黒液なしに製造した試料に比べ良い結果を示している。特に、実施例28では、カチオン性ポリマーと黒液中に自然に存在するアニオン性ポリマーによって高分子電解質複合体が形成され、乾燥強度の改善が達成された。実施例29および30は例28に比べ、黒液の不存在下によりすぐれた乾燥強度を有し、カチオン性ポリマーとCMCによる高分子電解質複合体の形

明外の乾燥強度強化剤を用いた場合には、黒液が存在するときに、乾燥強度の低下が起きている。
例36~38(実施例、比較例)

これらの例では、アニオン成分の一部をカチオン性ポリマーと事前に混合して高分子電解質複合体を含む水性系を形成し、得られた水性系を製紙用組成に添加することの効果を具体的に説明する。カチオン性ポリマーを含まない対照例36については、実施例1~6の手順を繰り返し、87.6モル%のアクリルアミド単位と12.4%のジアリルジメチルアンモニウム・クロリド単位とからなるカチオン性コポリマーを用いて実施例37の試料を調製した。

試料38は、86部の上記アクリルアミド・コポリマーと14部のソディウム・リグニン・スルホネートからなる添加組成物を用いて製造した。この際、ウェアリング・ブレンダー (Waring blender) で以下の手順に従って製紙用組成に先立って予備混合を行ない、水不溶性粒子状高分子電解質複合体を形成した: ソディウム・リグニン・スルホネー

ト(Lignosol XD (コネティカット州グリニッジ所在のリード・リグニン・インコーポレーテッド(Reed Lignin Inc., Greenwich, Connecticut)から入手できる。pH6.5で0.79meq/gの電荷密度を有する) 20重量%溶液45gを、ウェアリング・ブレンダー中で、87.6モル%のアクリルアミド単位と12.4モル%のジアリルジメチル・アンモニウム・クロリド(RSV13;1.51meq/g)からなるコポリマーの3重量%溶液1833g中に混合した。混合物を脱イオン水で稀釈して全固形分0.5重量%のわずかに濁りのある溶液を形成した。

実施例1～6の手順を用い、ハンドシートでこの物の評価をした。結果を第7表に示す。

存在する場合に顕著であり、黒液が存在しない場合でもカチオン性ポリマーのみより良い成績が示されている。

例39～46

これらの例では、比較ポリマーの成績を示す。以下のポリマーを用いて実施例1～6の手順を繰り返した：

試料39：カチオン性ポリマーなし；

試料40：Corcat P600 ポリエチレンイミン(PEI)
(ミシシッピ州マスカゴン所在のコルドバ・ケミカル・カンパニー(Cordova Chemical Co. Muskegon, MI)製)；

試料41：ポリ(ジアリルジメチルアンモニウム・クロリド)；

試料42：ポリ(アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム・クロリド)；

試料43：ポリアミノアミド・エピクロロヒドリン樹脂；

試料44：ステレン11モル%、ソディウム・アクリレート5モル%およびアクリルアミ

第7表 予備混合ポリマー

例	カチオン性 ポリマーの 添加量 (%)	黒液固形分添加量(%)			
		0	3.2	0	3.2
36(对照)		16.9	17.2	4.04 (57.4)	4.37 (62.2)
37(実施例)	0.3	17.2	18.4	5.02 (71.4)	5.10 (72.6)
38 ^a "	0.3	18.0	20.0	5.01 (71.2)	5.19 (73.8)

1. 重量%(乾燥パルプ重量に基く)

2. この例ではさらに0.05% Lignosol XD アニオン性ポリマーを使用

3. 括弧内の数値はpsiを単位としたもの

第7表のデータは、本発明によるアニオン性ポリマーおよびカチオン性ポリマーを用いることにより、特に、これらを製紙過程への添加に先立って予備混合して粒子状高分子電解質複合体を形成した場合に、すぐれた乾燥強度特性が得られるこことを示している。すぐれた乾燥強度特性は黒液の

ド84モル%から製造したコポリマー(米国特許第3,840,489号の例12の手順に従い製造)；

試料45：試料44のコポリマーをポリアミノアミド・エピクロロヒドリン樹脂と混合して製造したコポリマー(米国特許第4,002,588号の手順による。ポリマーは等電荷となる比で混合した。)；

試料46：ポリアクリルアミド、ホルムアルデヒドおよびジメチルアミンのマンニッヒ反応生成物(5%モル置換体。pH11での0.5%溶液の粘度:6.5cps。南アフリカ特許出願第78/2037号の例1により製造)。

結果を第8表に示す。

第8表 比較ポリマー

例 40 41 42 43 44 45 46	例 39(対照)	RSV(dB/s)	電荷粘度(cc/s) ³	ポリマー添加量(%) ⁴	添加した黒液固形分(%) ¹	
					0	3.2
40	0.4	16	0.5	17.5	17.8	4.44 (63.2)
41	1.1	6.2	0.5	17.0	18.3	4.31 (61.3)
42	5.2	5.2	0.4	18.8	18.1	4.39 (62.5)
43	0.4	2.5	0.4	18.6	18.6	5.41 (61.8)
44	-	-	0.4	19.7	19.8	3.62 (51.5)
45	-	-	0.4	18.8	18.1	4.76 (53.8)
46	-	-	0.4	18.3	18.4	4.62 (63.1)

1. 重量% (乾燥バルブ重量に基く)
2. 推算比粘度
3. 製造に基づき計算
4. 括弧内の数値はpsiを単位としたもの

(対照例)ではソディウム・リグニン・スルホネートは用いていない。2溶液を、整流・加熱した容器に加え、カウルズ分散刃 (Cowles disperser blade) で 5 分間 750 rpm にて混合した。この間、温度は 80°C に維持した。ついで得られた水性系を室温まで放冷した。結果を第9表に示す。

第9表

例 47 48 49	電荷分率 アニオン 高分子電解 ソディウム・リ グニン・スルホ ネート(g)	高分子電解 質複合体の 性質	ブルックフィ ールド粘度 ¹
47	0	0	形成されず
48	0.6	0.993	0.6ミクロン コロイド粒子
49	0.8	2.648	可溶性

1. 60 rpm, #2スピンドル

例50~54(実施例、比較例)

例48および49の複合体を用いて製造した紙の性質ならびに製紙システムに直接アニオン性成分およびカチオン性成分を添加して調製した複合体について検討するため、カチオン性成分を乾燥バルブ重量に基いて 0.5 重量% の添加量で用いて例 1

比較のためのカチオン性コポリマーを用いたほとんどすべての例で、製紙工程で黒液が存在した場合のSTFIおよびミューレン破断値は、黒液が存在しなかった場合に比べ悪くなっている。これに対し(カチオン性ポリマーが存在しない)対照にわずかでも黒液を加えると良い結果が得られる。試料44では例外的に改善が見られるが、無視しうる程度である。

実施例47~49

以下の例では、各成分を含む 2 つの水性系を調製し、75°C 以上に加熱し、混合して約 60°C 未満に冷却することからなる本発明の好適実施態様について具体的に説明する。

アクリルアミドとジアリルジメチルアンモニウム・クロリド (6 モル%) のコポリマー 0.5 重量% 溶液 186g と表に示す量の Marasperse N-3 ソディウム・リグニン・スルホネート (コネティカット州グリニッジ所在のリード・リグニン・インコーポレーテッド (Reed Lignin Inc., Greenwich, CT) 製) を含む溶液 200g を別々に 80°C に加熱した(例 47

~ 6 の手順を繰り返した。また、添加剤を加えないで対照試料を調製した。結果を第10表に示す。

第10表

例	添加剤	STFI圧縮 (lbs/in)	ミューレン破断 (kg/cm) ²
50	なし(対照)	14.9	3.0(42)
51	例48の複合体	17.6	6.2(88)
52	例48で用いた成分 ¹	18.2	5.1(72)
53	例49の複合体	19.5	6.4(91)
54	例49で用いた成分 ¹	17.9	5.8(82)

1. 各成分を 0.5% 水溶液として製紙システムに直接に添加した。この際、カチオン性成分に先立ちアニオン性成分を添加した。

2. 括弧内の数値は psi を単位としたもの

上場の表は、約 75°C 以上で成分を予備混合し、ついで、これを約 60°C 未満まで冷却しても、アニオン電荷分率が 0.6 では複合体の性能に有意の影響は与えないが、電荷分率が 0.8 ではすぐれた成績をもたらすことを示している。この比較により、本発明の好適実施態様である水溶性高分子電解質複合体の優秀性が証明される。

例55～56(実施例)

以下の例では本発明の好適実施態様について具体的に説明する。

アクリルアミドとジアリルジメチルアンモニウム・クロリド(6モル%)とのコポリマー0.98gと次表に示す量の Marasperse N-3 ソディウム・リグニン・スルホネートを混合して乾燥粉末を製造した。この乾燥粉末を、80℃に加熱しておいた水に添加し、混合物を整流・加熱容器内でカウルズ分散刃を用いて750rpmにて5分間攪拌した。この間、温度は80℃に保った。ついで、室温まで冷却した。結果を第11表に示す。

分子電解質複合体の特徴と同様であり、これらが実質的に同じものであることを示している。したがって、その機能も例53と同様になるであろう。

以上の例を通して、本発明の高分子電解質複合体が、改善された乾燥強度を、特に未さらしパルプと黒液を用いて製造された紙においてもたらすことがわかる。したがって、本発明の高分子電解質複合体は、あらゆる種類の紙の乾燥強度強化剤に適し、未さらし紙および紙板用の乾燥強度強化剤としては特に有用である。

特許出願人 ハーキュリーズ・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 松井政広(外1名)

第11表

例	アニオン電荷分率	ソディウム・リグニン・スルホネート(g)	高分子電解質複合体の性質	ブルックフィールド粘度 ¹
55	0.5	0.66	コロイド粒子	測定せず
56	0.8	2.65	可溶性	5cps

1. 60rpm, #2スピンドル

例56の高分子電解質複合体の特徴は、例49の高

手続補正書(1)

平成2年1月6日

特許庁長官 吉田文殿

1. 事件の表示

平成1年特許願 第255343号

2. 発明の名称

製紙用乾燥強度強化剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ハーキュリーズ・インコーポレーテッド

4. 代理人 (i164)

住所 東京都中野区本町1丁目31番4号
 シティーハイムコスモ1003号室
 電話 (03) 373-5571(代)

氏名 弁理士 7119 松井政広

5. 補正指令の日付 自発



6. 補正の対象 明細書(添付)



7. 補正の内容

添付明細書(内容に変更なし)を別紙のとおり提出する。